



(11) Numéro de publication : **0 534 867 A1**

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **92420290.6**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup> : **B01J 27/22, C10G 35/06**

(22) Date de dépôt : **04.09.92**

(30) Priorité : **06.09.91 FR 9112374**

(43) Date de publication de la demande :  
**31.03.93 Bulletin 93/13**

(84) Etats contractants désignés :  
**BE DE DK ES FR GB IT NL SE**

(71) Demandeur : **PECHINEY RECHERCHE**  
(Groupement d'Intérêt Economique géré par  
l'ordonnance du 23 Septembre 1967)  
**10, place des Vosges Immeuble Balzac La**  
**Défense 5**  
**F-92400 Courbevoie (FR)**

(72) Inventeur : **Ledoux, Marc J.**  
**11, rue d'Ussé**  
**F-67000 Strasbourg (FR)**  
Inventeur : **Guille, Jean-Louis**  
**17, avenue des Vosges**  
**F-67000 Strasbourg (FR)**  
Inventeur : **Pham Huu, Cuong**  
**18, rue de Copenhague**  
**F-67000 Strasbourg (FR)**  
Inventeur : **Dunlop, Hugh**  
**2, rue Néron**  
**F-38120 St Egreve (FR)**  
Inventeur : **Prin, Marie**  
**La Tuilerie, Bâtiment A**  
**F-38340 Moirans (FR)**

(74) Mandataire : **Jacquet, Michel et al**  
**PECHINEY 28, rue de Bonnel**  
**F-69433 Lyon Cédex 03 (FR)**

(54) **Préparation de catalyseur à partir d'oxydes métalliques par reduction et carburation partielle par les gaz reactionnels.**

(57) L'invention concerne un catalyseur pour les réactions chimiques et pétrochimiques et son procédé de fabrication.

Le catalyseur comprend un oxyde d'un des métaux de transition, des terres rares ou d'un actinide, de molybdène par exemple, comportant en surface des carbures et oxycarbures, le coeur pouvant être le métal ou l'oxyde.

Le procédé de fabrication consiste à faire passer sur l'oxyde le mélange gazeux réactionnel contenant des produits carbonés dont on veut opérer la transformation chimique catalytique à la température de cette réaction. Les produits carbonés présents dans le mélange provoquent une carburation progressive de la surface de l'oxyde et une augmentation progressive également de l'efficacité du catalyseur.

Le procédé s'applique en particulier au réformage des hydrocarbures pour lequel l'oxyde de molybdène MoO<sub>3</sub> constitue un catalyseur préféré.

EP 0 534 867 A1

## DOMAINE DE L'INVENTION.

L'invention concerne un procédé de préparation d'un catalyseur de réactions chimiques ou pétrochimiques, composé d'oxyde de métaux lourds comprenant en surface des carbures et oxycarbures métalliques à grande surface spécifique. Ce catalyseur est particulièrement adapté au raffinage et à la transformation des produits pétroliers, notamment au réformage.

L'invention concerne également le catalyseur particulier obtenu par ce procédé.

## ETAT DE LA TECHNIQUE.

La demande de brevet français n° 89 04433 ( Pechiney Electrometallurgie ) décrit un procédé de fabrication de carbures de métaux lourds à surface spécifique élevée destinés à servir de catalyseurs pour l'industrie pétrochimique. Ces carbures sont obtenus en faisant réagir à relativement haute température sur un carbone à haute surface spécifique un composé volatil du métal lourd dont on veut obtenir le carbure. Le carbure garde ainsi en quelque sorte la mémoire de la surface spécifique du carbone de départ et conserve une surface active plus élevée que les carbures connus dans l'art antérieur, ce qui le rend bien adapté à son utilisation comme catalyseur.

Des recherches ultérieures menées par la même équipe de chercheurs ont mis en évidence le rôle essentiel joué dans le mécanisme catalytique par les oxycarbures présents en surface et identifiés par analyse XPS ( X-Ray Photoelectron Spectroscopy ). La demande de brevet français n° 90 11633 ( GIE Pechiney Recherche ) décrit ainsi un traitement d'oxydation ménagée à une température de l'ordre de 300°C, pratiqué sur les carbures métalliques préparés selon la demande citée ci-dessus qui permet l'obtention de ces oxycarbures, responsables, ainsi qu'il a été dit, de l'essentiel de l'activité catalytique. Ce traitement doit être suivi d'une période de réactivation à 350°C dans un mélange hydrocarburehydrogène qui est en général le mélange que l'on veut, dans les opérations de réformage, soumettre à l'isomérisation.

Le brevet des Etats-Unis n° 4 515 763 ( Boudart ) décrit, lui aussi un procédé de fabrication de carbures (et de nitrures) de métaux lourds dont le molybdène et le vanadium destinés à la catalyse. Ce procédé s'inspire d'un principe opposé à celui de la demande française n° 89 04433 puisque c'est ici un gaz carburant, en général du méthane, dilué dans de l'hydrogène que l'on fait réagir sur l'oxyde métallique solide. Le procédé implique, en outre:

- un cycle de montée en température précis, entre 768 et 1000 K,
- une concentration en hydrocarbure relativement élevée, au moins 10 % en volume,
- une trempée une fois la carburation complète,
- et de préférence un traitement de passivation très ménagé dans un gaz faiblement oxydant, le produit obtenu étant, du fait de sa préparation en milieu fortement réducteur, pyrophorique au contact de l'air.

## OBJET DE L'INVENTION.

Les inventeurs se sont posé la question suivante: on observe par analyse XPS sur les catalyseurs à base de carbure de molybdène, mais aussi de vanadium et de tungstène après qu'ils aient été traités à l'air à 300°C, puis réactivés sous mélange hydrocarbure-hydrogène à 350°C, une phase oxycarbure, responsable de l'activité catalytique. Cette phase ne peut-elle pas être obtenue directement par réaction à basse température entre d'une part le mélange à réformer, par exemple de n-hexane/hydrogène et d'autre part l'oxyde de molybdène massique  $\text{MoO}_3$  ?

Si la réponse à cette question est affirmative, il en découle une simplification notable des processus puisque la partie active du catalyseur est préparée in situ, en présence du milieu réactionnel et que l'on évite ainsi les précautions de manipulation du produit sensible aux agents extérieurs qu'est un catalyseur.

Cependant, l'enseignement du brevet Boudart ne permettait guère d'espérer une réponse positive. D'abord, il vise la transformation intégrale de l'oxyde en carbure, alors que le but de la présente invention est une couche mixte de carbure et d'oxycarbure à la surface de l'oxyde. Ensuite, les températures sont plus élevées, le cycle de chauffage est bien précis, il faut une trempée à la fin du traitement. Enfin, l'utilisation d'hydrocarbures plus lourds que le méthane y est déconseillée, comme susceptible de former des agrégats de carbone en surface.

## DESCRIPTION DE L'INVENTION.EXEMPLES.

L'invention concerne un catalyseur utilisable en chimie et en pétrochimie pour la transformation chimique d'un mélange gazeux réactionnel contenant au moins un composé carboné, catalyseur constitué d'un coeur

en oxyde d'un métal de transition (3b, 4b, 5b, 6b, 7b, 8 des séries 4, 5, 6 de la classification périodique des éléments), d'un métal des terres rares ou d'un actinide, recouvert d'une couche superficielle d'un mélange de carbure et d'oxycarbure du métal considéré. L'invention concerne également le procédé de fabrication d'un tel catalyseur caractérisé en ce que la couche superficielle de carbure et d'oxycarbure est développée par réduction et carburation de l'oxyde par le mélange gazeux réactionnel que l'on fait passer sur l'oxyde dans les conditions de composition, de température et de pression de la transformation chimique catalysée.

Dans une variante du catalyseur ci-dessus, le coeur, au lieu d'être constitué d'oxyde, est constitué du métal recouvert d'une couche d'oxyde, elle-même recouverte d'une couche superficielle d'un mélange de carbure et d'oxycarbure du métal considéré.

Le procédé de fabrication du catalyseur objet de la variante ci-dessus est caractérisé en ce que le métal est tout d'abord recouvert d'une couche d'oxyde par un traitement d'oxydation approprié et en ce que la couche superficielle de carbure et d'oxycarbure est ensuite développée par réduction et carburation de la couche d'oxyde par le mélange gazeux réactionnel que l'on fait passer sur l'oxyde dans les conditions de composition, de température et de pression de la transformation chimique catalysée.

L'invention concerne enfin l'utilisation des catalyseurs de structure particulière obtenus par le procédé pour le réformage d'hydrocarbures.

La mise en oeuvre de l'invention est très simple:

Pour la fabrication des catalyseurs à coeur d'oxyde, on utilise de l'oxyde massique du métal considéré, sous forme de poudre ou de granulés, par exemple, que l'on place dans le réacteur sous un flux du mélange gazeux à réformer et que l'on porte à la température de réformage.

Pour la fabrication des catalyseurs à coeur métallique, la couche d'oxyde est développée par un traitement oxydant de la poudre métallique dans un courant d'air ou de gaz contenant de l'oxygène à une température variant selon les métaux, mais le plus souvent comprise entre 300 et 450°C pendant une durée de 3 à 15 heures. La poudre ainsi oxydée en surface est ensuite placée dans le réacteur sous le flux du mélange gazeux à réformer et portée à la température de réformage.

De préférence, la poudre métallique est, préalablement au traitement oxydant, traitée sous un flux d'hydrogène pour réduire les impuretés adsorbées en surface. Ce traitement a lieu à une température comprise entre 600 et 800°C pendant une durée de 1 à 2 heures.

Les exemples développés ci-après concernent l'oxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$ , mais on peut, sans sortir du cadre de cette invention, utiliser des oxydes des métaux de transition, des terres rares ou des actinides, avec lesquels des résultats comparables peuvent être obtenus.

#### EXEMPLE 1

Dans cet exemple, le produit à réformer est le n-hexane dilué dans de l'hydrogène. La pression partielle du n-hexane est de 5 mm de mercure (666,6 Pa). La pression totale dans le réacteur étant la pression atmosphérique, le pourcentage volumique de n-hexane dans le mélange est donc de  $5/760 = 0,66\%$  environ. Le débit gazeux total est de 40  $\text{cm}^3/\text{min}$ . La quantité de  $\text{MoO}_3$  est de 200,5 mg. La température de réaction est de 350°C.

Le tableau 1 ci dessous donne les résultats obtenus en fonction du temps.

Dans ce tableau, le temps écoulé depuis le début de l'opération est porté en tête des colonnes. Les lignes indiquent successivement:

- le taux de conversion en % de molécules de n-hexane transformées soit par isomérisation, soit par craquage;

- la sélectivité en % de molécules isomérisées par rapport au total des molécules transformées;

- les pourcentages des espèces chimiques isomérisées rapportés au total des isomères obtenus;

DM-2,2B = diméthyl-2,2 butane + diméthyl-2,3 butane

M2P = méthyl-2 pentane

M3P = méthyl-3 pentane

MCP = méthylcyclopentane

BEN+CYC = benzène + cyclohexane.

(il faut noter que les valeurs de la ligne DM-2,2B comprennent aussi les teneurs en DM-2,3B, diméthyl-2,3 butane)

- les pourcentages des espèces chimiques craquées obtenues rapportés au total des produits craqués obtenus;

Tableau 1

	Temps (h)	1,0	1,5	3,0	4,0	8,0	9,0	24,0	31,5	48,0	51,0	53,0
5	Conversion (%)	0	3,16	38,36	51,32	71,48	68,79	71,57	73,02	59,76	68,96	70,00
	Sélectivité C6 (%)		59	64	62	63	66	77	77	83	80	80
10	Sélectivité des produits de réaction (%)											
	DM-2,2B		1,2	3,0	3,3	4,1	3,9	4,4	4,9	3,5	4,3	4,3
	M2P		53,6	61,6	60,7	59,4	59,9	59,4	58,7	60,7	58,9	59,6
15	M3P		30,6	32,1	32,8	33,4	33,3	34,1	34,3	34,1	34,7	34,1
	MCP		14,5	2,0	1,6	1,2	1,2	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
	BEN + CYC		0	1,3	1,5	1,9	1,7	1,2	1,2	0,8	1,1	1,1
20	C5 + C1		12	10	11	15	14	24	24	24	27	28
	C4 + C2		19	18	18	20	20	25	26	26	29	29
	2 C3		67	72	71	65	66	50,5	49	48,5	43,0	42
25	3 C2		1	0	0	0	0	0,5	1	1,1	0,8	1
	6 C1		0	0	0	0	0	0	0	0,4	0,2	0

L'examen de ce tableau permet de faire les commentaires suivants:

1°) le nombre de molécules de n-hexane transformées est nul pendant la première heure de la réaction (conversion = 0). Après deux heures environ sous flux de n-hexane à 350°C, on constate que le catalyseur commence à être actif, ce qui traduit une modification importante de sa surface. Cette modification correspond à une réduction de l'oxyde de valence 6 inactif en ses sous-oxydes qui, à leur tour, se transforment en oxycarbures réactifs par réaction avec le mélange réactionnel (n-hexane/hydrogène)

2°) la sélectivité en isomères C<sub>6</sub> est aussi modifiée en fonction du temps et passe de 59 à 80 %.

Ces observations permettent de formuler l'hypothèse suivante pour expliquer le comportement du catalyseur:

- le premier régime (entre 0 et 2 heures de réaction environ) durant lequel le catalyseur n'est pas actif est attribué à une étape de réduction rapide de l'oxyde MoO<sub>3</sub> en son sous-oxyde MoO<sub>2</sub> par le mélange réactionnel. L'activité mesurée après une heure de réaction est nulle car MoO<sub>3</sub> subsiste en produit majoritaire comme le montre le diagramme de diffraction X qui est identique au diagramme de l'oxyde de départ. Cependant, l'oxyde de molybdène de valence 6 de départ de couleur gris clair est devenu après 1 heure de réaction gris bleu foncé ce qui traduit une réduction partielle de l'oxyde en surface, indétectable aux rayons X. Après deux heures de réaction, le MoO<sub>3</sub> reste toujours le composé majoritaire du catalyseur, néanmoins, on commence à voir apparaître dans le diagramme de diffraction deux nouvelles phases qui sont du MoO<sub>2</sub> et du Mo<sub>2</sub>C ou du Mo<sub>2</sub>O<sub>x</sub>C<sub>y</sub> (oxycarbure que les rayons X ne permettent pas de distinguer du carbure).

- le deuxième régime durant lequel la réactivité du catalyseur est fortement augmentée (entre 2 heures et 8 heures de réaction à 350°C) est attribué à une transformation progressive du MoO<sub>2</sub> en une nouvelle espèce d'oxycarbure par incorporation d'un atome de carbone dans le réseau de l'oxyde. Cette hypothèse est corroborée par les diagrammes de diffraction aux rayons X sur des échantillons de catalyseur prélevés à des temps successifs de la réaction. Ces diagrammes montrent que la phase MoO<sub>2</sub>, après 3 heures de réaction, est devenue majoritaire au détriment de la phase MoO<sub>3</sub> qui a pratiquement disparu. En revanche, la phase carbure ou oxycarbure (que l'on ne peut distinguer en diffraction X) voit sa proportion relative augmenter proportionnellement à la durée de la réaction, ce qui coïncide parfaitement avec l'augmentation du taux de conversion observé.

Une autre observation tirée des diagrammes de diffraction X permet de confirmer que la phase active est bien la phase oxycarbure ou carbure et non l'oxyde MoO<sub>2</sub>. Après 3 heures de réaction, le MoO<sub>2</sub> est pratiquement le seul composé majoritaire dans le catalyseur; or la réactivité du catalyseur continue à aug-

menter fortement en fonction du temps. Cela montre que la phase active responsable de l'isomérisation n'est pas le  $\text{MoO}_2$ , car, alors, le maximum de réactivité devrait être atteint dès que le  $\text{MoO}_2$  est prépondérant, c'est-à-dire après environ 3 heures.

- au terme de ce deuxième régime, le catalyseur atteint un palier de stabilisation entre les phases d'oxyde et d'oxycarbure superficielles et le taux de conversion reste inchangé. Cependant, la sélectivité en isomères C6 reste faible (de l'ordre de 60 %). Cette faible sélectivité peut s'expliquer par le fait que la surface active du catalyseur est influencée par la composition des couches plus profondes très riches en oxygène. Ces couches riches en oxygène induisent un craquage "acide" du réactif en produit C3. En effet, dans le catalyseur à base de carbure il existe une phase superficielle (quelques couches) constituée d'oxyde et d'oxycarbure en équilibre et une phase de cœur en carbure. Au contraire, dans le cas d'un catalyseur à base d'oxyde, il existe une phase d'oxyde et d'oxycarbure en équilibre, supportée et influencée par un cœur d'oxyde très riche en oxygène.

Après environ 8 heures de réaction, le taux de conversion du n-hexane reste stable en fonction du temps; par contre, la sélectivité en isomères C6 augmente progressivement pour atteindre 80 % au bout d'une trentaine d'heures sous flux réactionnel. L'évolution de la sélectivité s'explique ainsi: au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, il se produit un échange entre les atomes de carbone de la surface et des couches sous-jacentes et les atomes d'oxygène des couches plus profondes. Cet échange contribue à atténuer l'influence de l'oxyde sur la phase d'oxycarbure superficielle réactive et permet ainsi d'améliorer la sélectivité en isomères C6.

## EXEMPLE 2

Dans cet exemple, on est parti d'une poudre de molybdène métallique de granulométrie comprise entre 50 et 80  $\mu\text{m}$ . Cette poudre a été d'abord traitée sous un flux d'hydrogène pendant 2 heures à 600°C, puis oxydée sous flux d'air à une température de 350°C pendant 14 heures. Le catalyseur a été refroidi à l'ambiante toujours sous flux d'air. Un mélange de n-hexane et d'hydrogène de même composition et dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 1 a été envoyé sur le catalyseur. Les résultats figurent dans le tableau 2 ci-après, avec les mêmes notations que dans le tableau 1

TABLEAU 2

Temps (h)	3	4	5	6
Conversion (%)	39	35	39	38
Sélect.C6 (%)	92	93	93	93
Sélectivité des produits de réaction (%)				
Sélectivité des isomères C6 (%)				
DM-2,2B	2,1	2	2	2
M2P	63,1	63,8	63,2	63
M3P	33,4	32,8	33,7	33,9
MCP	0,8	0,9	0,7	0,7
BEN +CYC	0,5	0,5	0,5	0,5
Sélectivité des produits de craquage (%)				
C5+C1	30	28	32	31
C4+C2	32	32	35	35
2C3	38	40	33	34
3C2	0	0	0	0
6C1	0	0	0	0

On note, par comparaison avec l'exemple 1, que le taux de conversion est plus faible, mais qu'en revanche la sélectivité est améliorée.

## EXEMPLE 3

Dans cet exemple, on a comparé les vitesses spécifiques des catalyseurs à base de  $\text{Mo}_2\text{C}$  préparés selon le procédé de la demande française n° 89 04433 et activés par un traitement oxydant selon le procédé de la demande française n° 90 11633 et celles des catalyseurs objets de la présente invention. Une masse de 200 mg de  $\text{Mo}_2\text{C}$  est oxydée sous flux d'air à 350°C pendant 14 heures puis réactivée sous mélange de n-hexane et d'hydrogène à 350°C pendant 7 heures. Le catalyseur ainsi activé est transporté sous hydrogène dans une boîte à gants pour être pesé et fractionné en masses de 10 mg utilisées pour une série de tests à faible taux de conversion (entre 10 et 20 %). Le catalyseur à base d'oxyde  $\text{MoO}_3$  est activé directement selon le procédé de la présente invention à 350°C sous flux de n-hexane/hydrogène sans traitement oxydant à l'air, le reste du mode opératoire étant identique à celui appliqué pour les catalyseurs à base de carbure de molybdène.

La vitesse spécifique, qui est une mesure de l'activité du catalyseur, est calculée par la formule suivante:

$$r = T \cdot (F/m)$$

avec:

r : vitesse spécifique en mole/g.s

T : taux de conversion en %

F : flux du réactif en mole/s

m : masse du catalyseur en g.

Les mesures comparatives faites sur les deux types de catalyseurs montrent que le catalyseur fait à partir d'oxyde de molybdène présente une vitesse spécifique de  $32000 \cdot 10^{-10}$  mole/g.s contre des valeurs variant de 4800 à  $14000 \cdot 10^{-10}$  mole/g.s selon leur surface spécifique, pour les catalyseurs à base de carbure de molybdène.

Il apparaît donc que la vitesse spécifique des catalyseurs base oxyde est nettement supérieure à celle des catalyseurs base carbure. En revanche, la sélectivité des catalyseurs base oxyde: 90 % à faible taux de conversion et 80 % à fort taux de conversion est inférieure à celle observée sur les catalyseurs base carbure: 93-94 % à faible taux de conversion et 87-92 % à fort taux de conversion.

## Revendications

1 Procédé de fabrication d'un catalyseur utilisable en chimie et en pétrochimie pour la transformation chimique d'un mélange gazeux réactionnel contenant au moins un composé carboné, constitué d'un coeur en oxyde d'un des métaux de transition, des terres rares ou d'un actinide, recouvert d'une couche superficielle d'un mélange de carbure et d'oxycarbure du métal considéré caractérisé en ce que la couche superficielle de carbure et d'oxycarbure est développée par réduction et carburation de l'oxyde par le mélange gazeux réactionnel que l'on fait passer sur l'oxyde dans les conditions de composition, de température et de pression de la transformation chimique catalysée.

2 Procédé de fabrication du catalyseur utilisable en chimie et en pétrochimie pour la transformation chimique d'un mélange gazeux réactionnel contenant au moins un composé carboné, constitué d'un coeur en un des métaux de transition, des terres rares ou d'un actinide, recouvert d'une couche d'oxyde elle-même recouverte d'une couche superficielle d'un mélange de carbure et d'oxycarbure du métal considéré, caractérisé en ce que le métal est tout d'abord recouvert d'une couche d'oxyde par un traitement d'oxydation approprié et en ce que la couche superficielle de carbure et d'oxycarbure est ensuite développée par réduction et carburation de la couche d'oxyde par le mélange gazeux réactionnel que l'on fait passer sur l'oxyde dans les conditions de composition, de température et de pression de la transformation chimique catalysée.

3 Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que le traitement d'oxydation consiste à oxyder le métal dans un courant d'air ou de gaz contenant de l'oxygène à une température variant selon les métaux, mais le plus souvent comprise entre 300 et 450°C pendant une durée de 3 à 15 heures.

4 Procédé selon l'une des revendications 2 ou 3 caractérisé en ce que le traitement d'oxydation est précédé d'un traitement sous un flux d'hydrogène à une température comprise entre 600 et 800°C pendant une durée de 1 à 2 heures.

5 Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que l'oxyde utilisé ou formé par oxydation est l'oxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$ .

6 Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le mélange gazeux réactionnel est un mélange d'hydrogène et d'un hydrocarbure et que la transformation chimique est une isomérisation ou réformage de l'hydrocarbure.

7 Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le mélange gazeux réactionnel est un mélange d'hydrogène et de n-hexane.

**8** Catalyseur utilisable en chimie et en pétrochimie pour la transformation chimique d'un mélange gazeux réactionnel contenant au moins un composé carboné, constitué d'un coeur en oxyde d'un des métaux de transition, des terres rares ou d'un actinide, recouvert d'une couche superficielle d'un mélange de carbure et d'oxycarbure du métal considéré.

**5 9** Catalyseur utilisable en chimie et en pétrochimie pour la transformation chimique d'un mélange gazeux réactionnel contenant au moins un composé carboné, constitué d'un coeur en un métal de transition, des terres rares ou en un actinide, recouvert d'une couche d'oxyde, elle-même recouverte d'une couche superficielle d'un mélange de carbure et d'oxycarbure du métal considéré.

**10 10** Catalyseur selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce que le métal ou l'oxyde métallique constituant le coeur est le molybdène ou l'oxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$ .

**11** Application d'un catalyseur selon l'une des revendications 9 ou 10 au réformage d'hydrocarbures.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 42 0290

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 179 490 (DAIKIN INDUSTRIES)		B01J27/22 C10G35/06
	---		
A	EP-A-0 120 798 (EUROTUNGSTENE POUDRES)		
	---		
D,A	US-A-4 515 763 (M. BOUDARD)		
	---		
A	US-A-4 326 992 (L. SLAUGH)		
	---		
A	US-A-4 271 041 (M. BOUDARD)		
	---		
A	US-A-2 755 228 (V. ANHORN)		
	-----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			B01J C10G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 25 JANVIER 1993	Examinateur THION M.A.
<p><b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul  Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie  A : arrière-plan technologique  O : divulgation non-écrite  P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention  E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date  D : cité dans la demande  L : cité pour d'autres raisons</p> <p>.....  &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 01.82 (P0402)